

## Zum Einfluß der Chlordotierung auf das Kristallisationsverhalten des amorphen Selen

Von F. ECKART und C.-H. VOGEL

Physikalisch-Technisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
Bereich Elektronische Halbleiter

(Z. Naturforsch. **18 a**, 557 [1963]; eingegangen am 23. März 1963)

Das Kristallisationsverhalten des amorphen Selen wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst, die im einzelnen zu klären deshalb schwierig ist, weil nicht immer Selen definierter Reinheit vorliegt, so daß der Einfluß zufälliger Dotierungen jenen der absichtlichen unter Umständen überdecken kann.

Das Kristallisationsverhalten von hochgereinigtem und verschieden mit Chlor dotiertem Selen wurde mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) näher untersucht.

Mansfelder Reinselen wurde chemisch über eine zweifache Sublimation des  $\text{SeO}_2$  im gereinigten  $\text{O}_2$ -Strom und Reduktion mit Hydrazinhydrat und abschließend durch eine Hochvakuum-Destillation ( $p < 10^{-5}$  Torr) gereinigt und mit  $\text{SeCl}_4$  unter Rein-Stickstoffatmosphäre dotiert und in Methyl-Alkohol geparlt. Der Chlorgehalt wurde analytisch bestimmt, und zwar so, daß das beim Auflösen des Selen mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  in Gegenwart von  $\text{AgNO}_3$  gebildete  $\text{AgCl}$  mit Hydrazinsulfat zu  $\text{Ag}$  reduziert wird, welches nach dem Lösen in  $\text{HNO}_3$  mit Dithizon extraktiv titriert wird<sup>1</sup>. Die Nachweisgrenze beträgt etwa  $10^{-4}$  Gew.-Proz. Chlor.

Die Selenperlen (ca. 0,8–1 g) wurden in zylindrischen Platin-Tiegeln (7 mm  $\phi \times 7$  mm) im Vakuum eingebracht, kurz aufgeschmolzen und rasch abgekühlt. Als Vergleichssubstanz diente  $\text{ZnO}$ -Pulver in ebensolchen Pt-Tiegeln. Beide Proben befanden sich in zwei verschiedenen Öfen, da nur so eine gegenseitige Beeinflussung durch die beim Kristallisationsprozeß des amorphen Selen auftretende Wärmetönung vermieden werden konnte. Beide Öfen waren in Reihe geschaltet. Die Programmregelung erfolgte für die gewählte Aufheizgeschwindigkeit von 3–4 °C/min mit einer ähnlichen Anordnung wie sie von CHEVENARD<sup>2</sup> angegeben wurde.

Die gemessenen Differenz-Temperaturen  $\Delta T$  haben in Abhängigkeit von der Proben-Temperatur  $T$  den in Abb. 1 halbschematisch dargestellten Verlauf. In Abb. 1 eingezeichnet sind die gemessenen Differenz-Temperaturen für eine Selen-Probe ohne absichtliche und eine mit höherer Chlordotierung.

Als charakteristisch für den Einfluß der verschiedenen Chlordotierungen haben sich die in Abb. 1 eingezeichneten Größen ergeben, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.

<sup>1</sup> G. IWANTSCHOFF, Angew. Chem. **62**, 361 [1950].

<sup>2</sup> CL. DUVAL, Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier Publ. Corp., Amsterdam 1953.

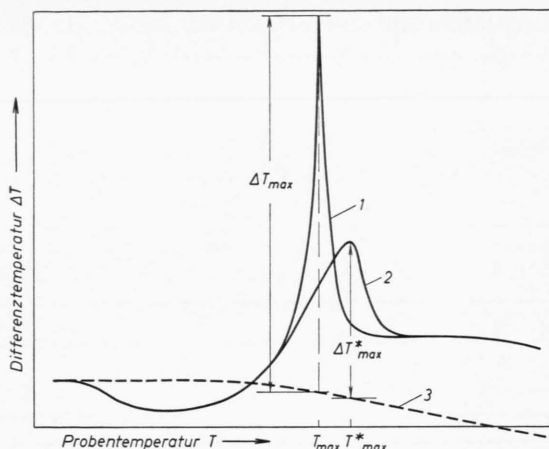


Abb. 1. Abhängigkeit der Differenz-Temperatur  $\Delta T$  von der Proben-Temperatur  $T$  für undotiertes (Kurve 1) und höher dotiertes Selen (Kurve 2) in halbschematischer Darstellung. (Kurve 3: Verlauf der Differenz-Temperatur der beiden Öfen.)

Chlor-Konzentration Gew.-Proz.	max. Differenz- temperatur $\Delta T_{\max}$ (°C)	Proben-Tempe- ratur bei $\Delta T_{\max}$ $T_{\max}$ (°C)	Halbwerts- temperatur (°C)
$< 10^{-4}$	61	150	8
$1 \cdot 10^{-4}$	53	155	5
$9,4 \cdot 10^{-4}$	46	152	6
$5,1 \cdot 10^{-3}$	26	159	18
$2,8 \cdot 10^{-2}$	24	160	23
$1,3 \cdot 10^{-1}$	24	160	25
$2,0 \cdot 10^{-1}$	24	160	28

Tab. 1. Ergebnisse<sup>3</sup> der DTA-Messungen zum Kristallisationsverhalten des amorphen Selen bei verschiedener Chlordotierung.

Danach ist die maximale Differenz-Temperatur  $\Delta T_{\max}$  um so höher, je niedriger die Cl-Konzentration im amorphen Ausgangs-Selen ist und beträgt für undotiertes Reinstselen mit Chlorgehalten  $< 10^{-4}$  Gew.-Proz. etwa 60 °C. Die Proben-Temperatur  $T_{\max}$ , bei der die jeweils maximale Differenz-Temperatur  $\Delta T_{\max}$  erreicht wird, ist ebenfalls von der Cl-Konzentration abhängig und variiert von etwa 150 °C bei schwach dotierten bis etwa 160 °C bei höher dotierten Proben. Auch die Breiten der gemessenen Kurven für  $\Delta T_{\max}/2$  nehmen mit der Cl-Konzentration in charakteristischer Weise zu.

Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse erfolgt an anderer Stelle.

<sup>3</sup> Die in der Tabelle angegebenen Zahlenwerte sind nur für die in den vorliegenden Versuchen gegebenen Bedingungen charakteristisch.

